

JP 2001-511210

Fluoropolymers preparation in fluid carbon dioxide solvent - noting require use of chlorofluorocarbon solvents

Patent Assignee: UNIV NORTH CAROLINA; DESIMONE J M

Inventors: DESIMONE J M

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
WO 9834967	A1	19980813	WO 98US2486	A	19980206	199838	B
US 5863612	A	19990126	US 92858150	A	19920327	199911	
			WO 93US1626	A	19930226		
			US 94302642	A	19940927		
			US 95529873	A	19950918		
			US 97797592	A	19970207		
EP 960143	A1	19991201	EP 98905023	A	19980206	200001	
			WO 98US2486	A	19980206		
CN 1251594	A	20000426	CN 98803810	A	19980206	200036	
JP 2001511210	W	20010807	JP 98534983	A	19980206	200150	
			WO 98US2486	A	19980206		
EP 1416002	A2	20040506	EP 98905023	A	19980206	200430	
			EP 2004257	A	19980206		

Priority Applications (Number Kind Date): US 97797592 A (19970207); US 92858150 A (19920327); WO 93US1626 A (19930226); US 94302642 A (19940927); US 95529873 A (19950918)

Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
WO 9834967	A1	E	56	C08F-016/24	
Designated States (National): CN JP					
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE					
US 5863612	A			B05D-001/02	CIP of application US 92858150
					Cont of application WO 93US1626
					Cont of application US 94302642
					CIP of application US 95529873

Best Available Copy

					Cont of patent <u>US 5496901</u>
					CIP of patent <u>US 5739223</u>
<u>EP 960143</u>	A1	E		C08F-016/24	Based on patent WO 9834967
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE					
CN 1251594	A			C08F-016/24	
JP 2001511210	W		47	C08F-020/24	Based on patent WO 9834967
<u>EP 1416002</u>	A2	E		C08F-006/12	Div ex application EP 98905023
					Div ex patent EP 960143
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE					

Abstract:

WO 9834967 A

A fluoropolymer (I) is prepared by solubilizing a fluoromonomer (II) consisting of fluoroacrylate monomer, fluoroolefin monomer, fluorostyrene monomer, fluorinated vinyl ether monomer or fluoroalkylene oxide monomer in a solvent (III) comprising carbon dioxide fluid; followed by polymerizing (II).

Preferably the carbon dioxide fluid is liquid or supercritical carbon dioxide. The fluoropolymer (I) is separated from the carbon dioxide by venting the carbon dioxide to the atmosphere and collecting (I). A comonomer is solubilised in carbon dioxide fluid and copolymerised with (II) in the presence of an initiator and a chain transfer agent. The solvent (III) contains a cosolvent. (II) is 2-(N-ethylperfluorooctanesulfonamido) ethyl acrylate; 2-(N-ethylperfluorooctanesulfonamido) ethyl methacrylate; 2-(N-methylperfluorooctanesulfonamido) ethyl acrylate; 2-(N-methylperfluorooctanesulfonamido) ethyl methacrylate; 1,1-dihydroperfluorooctyl acrylate; or 1,1-dihydroperfluorooctyl methacrylate

USE - The process is useful for the production of fluoropolymers and copolymers.

ADVANTAGE - The process does not require the use of chlorofluorocarbon solvents and the product is easily separated from the CO₂ solvent.

Dwg.0/2

Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 12030266

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2001-511210
(P2001-511210A)

(43) 公表日 平成13年8月7日(2001.8.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	P I	メモ* (参考)
C 0 8 F 20/24		C 0 8 F 20/24	
2/04		2/04	
14/18		14/18	
16/24		16/24	
20/28		20/28	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 47 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平10-534983	(71) 出願人	ザ・ユニヴァーシティ・オブ・ノース・キャロライナ・アト・チャペル・ヒル アメリカ合衆国、27569-4105 ノース・キャロライナ、チャペル・ヒル、パイナム・ホール 308、キャンパス・ボックス #4105
(86) (22) 出願日	平成10年2月6日(1998.2.6)	(72) 発明者	デシモーネ、ジョセフ・エム アメリカ合衆国、27516-7710 ノース・キャロライナ、チャペル・ヒル、バスウェイ・ドライブ 2002
(85) 翻訳文提出日	平成11年8月9日(1999.8.9)	(74) 代理人	弁理士 奥山 尚男 (外3名)
(86) 国際出願番号	P C T / U S 9 8 / 0 2 4 8 6		
(87) 国際公開番号	W O 9 8 / 3 4 9 6 7		
(87) 国際公開日	平成10年8月13日(1998.8.13)		
(31) 優先権主張番号	0 8 / 7 9 7 , 5 9 2		
(32) 優先日	平成9年2月7日(1997.2.7)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L U, MC, NL, PT, SE), CN, JP		

(54) 【発明の名称】 フルオロカーボンポリマーの製造方法

(57) 【要約】

フルオロポリマーの製造方法を開示する。本方法は、フルオロモノマーを、二酸化炭素流体を含む溶剤に可溶化するステップと、次いで、フルオロモノマーを重合してフルオロポリマーを生成するステップとを含む。本方法を実施するのに好ましい溶剤は、超臨界二酸化炭素であり、本方法を実施するのに好ましいフルオロモノマーはフルオロアクリレートモノマー、たとえば、1,1-ジヒドロペルフルオロオクチルアクリレートである。重合ステップは、アゾビスイソブチロニトリルのような開始剤の存在下で実施することが好ましい。

【特許請求の範囲】

1. フルオロアクリレートモノマー、フルオロオレフィンモノマー、フルオロスチレンモノマー、フッ素化ビニルエーテルモノマー、およびフルオロアルキレンオキシドモノマーからなる群から選択されたフルオロモノマーを溶剤中で可溶化するステップであって、前記溶剤が二酸化炭素流体を含むステップと、

次いで、フルオロモノマーを前記溶剤中で重合してフルオロポリマーを生成するステップと

を含んでなるフルオロポリマーを製造する方法。

2. 前記二酸化炭素流体が液体二酸化炭素であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

3. 前記二酸化炭素流体が超臨界二酸化炭素であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

4. 前記フルオロポリマーを前記二酸化炭素から分離して、前記フルオロポリマーを回収するステップをさらに含む請求項1に記載の方法。

5. 前記分離ステップが、前記二酸化炭素を大気に排出することによって実施されることを特徴とする請求項4に記載の方法。

6. コモノマーを前記二酸化炭素流体中に可溶化するステップをさらに含み、且つ前記重合ステップが前記フルオロモノマーと前記コモノマーとの共重合を含むことを特徴とする請求項1に記載の方法。

7. 前記重合ステップが、開始剤の存在下で実施されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

8. 前記溶剤が補助溶剤をさらに含むことを特徴とする請求項1に記載の方法。

9. 前記重合ステップが、連鎖移動剤の存在下で実施されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

10. フルオロアクリレートモノマーを溶剤に可溶化するステップであって、前記溶剤が二酸化炭素流体を含むステップと、

次いで、フルオロアクリレートモノマーを前記溶剤中で重合してフルオロアク

リレートポリマーを生成するステップと

を含んでなるフルオロアクリレートポリマーを製造する方法。

11. 前記二酸化炭素流体が液体二酸化炭素であることを特徴とする請求項10に記載の方法。

12. 前記二酸化炭素流体が超臨界二酸化炭素であることを特徴とする請求項10に記載の方法。

13. 前記フルオロポリマーを前記二酸化炭素から分離して、前記フルオロポリマーを回収するステップをさらに含む請求項10に記載の方法。

14. 前記分離ステップが、前記二酸化炭素を大気に排出することによって実施されることを特徴とする請求項13に記載の方法。

15. コモノマーを前記二酸化炭素流体中に可溶化するステップをさらに含み、

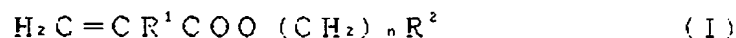
且つ前記重合ステップが前記フルオロモノマーと前記コモノマーとの共重合を含むことを特徴とする請求項10に記載の方法。

16. 前記重合ステップが、開始剤の存在下で実施されることを特徴とする請求項10に記載の方法。

17. 前記溶剤が補助溶剤をさらに含むことを特徴とする請求項10に記載の方法。

18. 前記重合ステップが、連鎖移動剤の存在下で実施されることを特徴とする請求項10に記載の方法。

19. フルオロアクリレートモノマーを溶剤に可溶化するステップであって、前記溶剤が二酸化炭素流体を含み、前記フルオロアクリレートモノマーが式(I):



(式中、nは1または2であり、

R¹は水素またはメチルであり、

R²は過フッ素化脂肪族基または過フッ素化芳香族基である)で表されるモノマーを含むことを特徴とするステップと、

次いで、フルオロアクリレートモノマーを前記溶剤中で重合してフルオロアクリレートポリマーを生成するステップと

を含んでなるフルオロアクリレートポリマーを製造する方法。

20. R^2 がC1～C8ペルフルオロアルキルまたは $-CH_2NR^3SO_2R^4$ であって、式中、 R^3 はC1～C2アルキルであり、 R^4 はC1～C8ペルフルオロアルキルであることを特徴とする請求項19に記載の方法。

21. 前記フルオロアクリレートモノマーが、

2-(N-エチルペルフルオロオクタンスルホンアミド)エチルアクリレート、

2-(N-エチルペルフルオオクタンスルホンアミド)エチルメタクリレート、

2-(N-メチルペルフルオロオクタンスルホンアミド)エチルアクリレート、

2-(N-メチルペルフルオオクタンスルホンアミド)エチルメタクリレート、

1,1-ジヒドロペルフルオロオクチルアクリレート、および

1,1-ジヒドロペルフルオロオクチルメタクリレート

からなる群から選択されることを特徴とする請求項19に記載の方法。

22. 前記二酸化炭素流体が液体二酸化炭素であることを特徴とする請求項19に記載の方法。

23. 前記二酸化炭素流体が超臨界二酸化炭素であることを特徴とする請求項19に記載の方法。

24. 前記フルオロポリマーを前記二酸化炭素から分離して、前記フルオロポリマーを回収するステップをさらに含む請求項19に記載の方法。

25. 前記分離ステップが、前記二酸化炭素を大気に排出することによって実施されることを特徴とする請求項24に記載の方法。

26. コモノマーを前記二酸化炭素流体中に可溶化するステップをさらに含む、

且つ前記重合ステップが前記フルオロモノマーと前記コモノマーとの共重合を含むことを特徴とする請求項19に記載の方法。

27. 前記重合ステップが、開始剤の存在下で実施されることを特徴とする請求項19に記載の方法。

28. 前記溶剤が補助溶剤をさらに含むことを特徴とする請求項19に記載の方法。

29. 前記重合ステップが、連鎖移動剤の存在下で実施されることを特徴とする請求項19に記載の方法。

30. フルオロアルキレンオキシドモノマーを、二酸化炭素流体を含む溶剤に可溶化スルステップと、

次いで、フルオロアルキレンオキシドモノマーを、前記溶剤中で重合してフルオロアルキレンオキシドポリマーを生成するステップと
を含んでなるフルオロアルキレンオキシドポリマーを生成する方法。

31. 前記フルオロアルキレンオキシドモノマーが、ペルフルオロプロピレンオキシドおよびペルフルオロシクロヘキセンオキシドからなる群から選択されることを特徴とする請求項30に記載の方法。

32. 前記二酸化炭素流体が液体二酸化炭素であることを特徴とする請求項30に記載の方法。

33. 前記二酸化炭素流体が超臨界二酸化炭素であることを特徴とする請求項30に記載の方法。

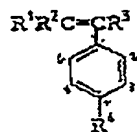
34. 前記フルオロアルキレンオキシドポリマーを前記二酸化炭素から分離して、前記フルオロアルキレンオキシドポリマーを回収するステップをさらに含む請求項30に記載の方法。

35. 前記分離ステップが、前記二酸化炭素を大気に排出することによって実施されることを特徴とする請求項35に記載の方法。

36. フルオロスチレンモノマーを、二酸化炭素流体を含む溶剤に可溶化するステップと、

次いで、フルオロスチレンモノマーを前記溶剤中で重合してフルオロスチレンポリマーを生成するステップと
を含んでなるフルオロスチレンポリマーを製造する方法。

37. 前記フルオロスチレンモノマーが、式(VI)：



(VI)

(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に水素、フッ素、またはメチルであり、

R^3 は水素、フッ素、メチル、またはペルフルオロメチルであり、

R^4 は水素、フッ素、またはC1～C12過フッ素化脂肪族基であり、

芳香族スチレン環の2位、3位、5位および6位は、それぞれ独立に水素またはフッ素である)で表されるモノマーを含むことを特徴とする請求項36に記載の方法。

38. 前記二酸化炭素流体が液体二酸化炭素であることを特徴とする請求項36に記載の方法。

39. 前記二酸化炭素流体が超臨界二酸化炭素であることを特徴とする請求項36に記載の方法。

40. 前記フルオロスチレンポリマーを前記二酸化炭素から分離して、前記フルオロスチレンポリマーを回収するステップをさらに含む請求項36に記載の方法。

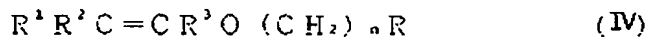
41. 前記分離ステップが、前記二酸化炭素を大気に排出することによって実施されることを特徴とする請求項40に記載の方法。

42. フッ素化ビニルエーテルモノマーを、二酸化炭素流体を含む溶剤に可溶化するステップと、

次いで、フッ素化ビニルエーテルモノマーを前記溶剤中で重合してフッ素化ビニルエーテルポリマーを生成するステップと

を含んでなるフッ素化ビニルエーテルポリマーを製造する方法。

43. 前記フッ素化ビニルエーテルモノマーが、式(IV)：



(式中、 n は0、1または2であり、

R^1 、 R^2 、および R^3 は、それぞれ独立に水素またはフッ素であり、

R は過フッ素化脂肪族基または過フッ素化芳香族基である)で表されるモノマーを含むことを特徴とする請求項42に記載の方法。

44. 前記二酸化炭素流体が液体二酸化炭素であることを特徴とする請求項42に記載の方法。

45. 前記二酸化炭素流体が超臨界二酸化炭素であることを特徴とする請求項42に記載の方法。

46. 前記フッ素化ビニルエーテルポリマーを前記二酸化炭素から分離して、前記フッ素化ビニルエーテルポリマーを回収するステップをさらに含む請求項42に記載の方法。

47. 前記分離ステップが、前記二酸化炭素を大気に排出することによって実施されることを特徴とする請求項46に記載の方法。

48. フルオロオレフィンモノマーを、二酸化炭素流体を含む溶剤に可溶化するステップと、

次いで、フルオロオレフィンモノマーを前記溶剤中で重合してフルオロオレフィンポリマーを生成するステップと
を含んでなるフルオロオレフィンポリマーを製造する方法。

49. 前記フルオロオレフィンモノマーが、ジフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、ペルフルオロ2,2-ジメチル-1,3-ジオキソールおよびそれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項48に記載の方法。

50. 前記二酸化炭素流体が液体二酸化炭素であることを特徴とする請求項42に記載の方法。

51. 前記二酸化炭素流体が超臨界二酸化炭素であることを特徴とする請求項48に記載の方法。

52. 前記フルオロオレフィンポリマーを前記二酸化炭素から分離して、前記フルオロオレフィンポリマーを回収するステップをさらに含む請求項48に記載の方法。

53. 前記分離ステップが、前記二酸化炭素を大気に排出することによって実施されることを特徴とする請求項52に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

フルオロカーボンポリマーの製造方法

関連出願へのクロスリファレンス

本出願は、1992年3月27日に出願され放棄されている米国特許出願No.07/858,150の部分継続出願である1993年2月26日出願のPCT出願第PCT/US93/01626号の35 U.S.C. § 371の下での継続出願である1994年9月27日出願の米国特許出願第08/302,642号の継続出願である1995年9月18日出願の米国同時係属出願第08/529,873号の部分継続出願である。

発明の分野

本発明は、超臨界状態にある二酸化炭素等の二酸化炭素流体からなる溶媒中で、コポリマーを含むフルオロポリマーを製造する方法に関する。

発明の背景

クロロフルオロカーボン(CFC)は、大気オゾン破壊の主要な原因の一つとして確認されている。結果として、種々の用途においてCFCの代替物を発見することに向けて集中的な努力が向けられている。

CFCを冷媒及びエアロゾルとして使用することに加えて、CFCは、一般に慣用の有機溶媒に不溶であるが、時にはCFC中に可溶化され得る、フルオロポリマーを製造するための溶媒として普通に使用されている。従って、フルオロポリマーを製造するための代替的な方法に対するニーズが存在する。

超臨界流体(SCF)は、臨界温度と臨界圧力(または「臨界点」)を越える状態にある物質である。気体を圧縮すると、通常、相の分離と分離した液相の出現が生じる。しかしながら、流体が超臨界状態にある場合には、圧縮しても、結果として密度の増加を起こすだけであり、液相は形成されない。超臨界流体の物性は、

極めて予測しがたいものであり、重合プロセスを行うための超臨界流体の使用は、比較的僅かな注目を集めたに過ぎない。

S.Kumarら、Polym. Prep. 27, 224(1986)では、超臨界状態のエタン中でのポリスチレン鎖のフリーラジカル沈殿重合が記載されている。スチレンモノマーをエタン中に溶解し、高圧光学セルを持つ装置を用いて、開始剤としてアゾビスイ

ソブチロニトリル(AIBN)により重合した。

V.Sarai及びE.Kiranら、Polym. Prep. 31, 687(1990)では、開始剤としてAIBN、*t*-ブチルペルオキシド(*t*-butylperoxide)及び*t*-ブチルペルオキシベンゾエート(*t*-butylperoxybenzoate)を用いる超臨界状態のエタン、プロパン、及びブタン中でのスチレンのフリーラジカル重合が記載されている。

K.Schollosky、Polym. Prep. 31, 685(1990)では、超臨界流体を用いた種々の重合反応が記載されている。この論文では、フッ化ビニル、テトラフルオロエチレン等のフッ素化オレフィンの重合、テトラフルオロエチレンと二酸化硫黄、及びポリペルフルオロプロピレンについての論文が要約されている。列举すべき他のフッ素化オレフィンには、*n*-テトラデカフルオロヘプテン-1、*n*-ペルフルオロペンタジエン-1,4、ビニリデンクロロフルオライド、及び種々のビニルモノマーが含まれる。二酸化炭素中でのフルオロポリマーの重合は、示唆されていない。

E.Beckman及びR.Smith、J.Phys.Chem.94、345(1990)では、超臨界流体中でのアクリルアミド($\text{CH}_2\text{CHCONH}_2$)のマイクロエマルジョン重合、及び特に近臨界及び超臨界状態のアルカンの連続相内でのアクリルアミドの逆マイクロエマルジョン重合が記述されている。二酸化炭素中でのフルオロメタクリレートの重合は、示唆されていない。

G.S. Varadarajan、Free Radical Polymerization in Supercritical Fluid Solvents (1990年11月29日) (MIT Doctoral Thesis)では、開始剤としてAIBN

を用いた、超臨界状態の二酸化炭素中でのポリメチルメタクリレート(MMA)($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$)のフリーラジカル重合が記載されている。

カナダ特許第1,274,942号では、超臨界状態の二酸化炭素中でのアクリル酸及びメタクリル酸等のカルボン酸を単独重合させることによるアクリル酸の重合が指向されている。超臨界状態の二酸化炭素中でのフルオロアクリレートまたはフルオロメタアクリレートの重合は、示唆されていない。

V.Krukonis及びM.McHugh、Supercritical Fluid Extraction、156-158では、超臨界状態の二酸化炭素中でのペルフルオロアルキルポリエーテル油及びクロロトリフルオロエチレンオリゴマーの分別が記載されているが、超臨界状態の二酸

化炭素中でのフルオロモノマーの重合は、示唆されていない。

発明の概要

フルオロカーボンポリマーを製造する方法を開示する。この方法は、フルオロモノマーを溶媒中に可溶化させることからなり、溶媒は、超臨界状態の二酸化炭素からなり、次に上記溶媒中でフルオロモノマーを重合させ、上記フルオロポリマーを得ることからなる。フルオロモノマーは、フルオロアクリレートモノマー、フルオロスチレンモノマー、フッ素化ビニルエーテルモノマー、またはフルオロアルキレンオキシドモノマーである。フリーラジカル重合を行うタイプのフルオロモノマーが好ましい。重合反応は、一般に開始剤の存在下で行われる。二酸化炭素流体は、液体状態の二酸化炭素または超臨界状態にある二酸化炭素である。前出の一つの実施の形態として、更に、この方法は、コモノマーを二酸化炭素流体中に可溶化させることを含み、重合ステップは、フルオロモノマーをコモノマーと共重合させることを含む。

フルオロポリマーは、表面張力性を変えるための組成物として使用され、例えば、耐汚染性等などの低エネルギー表面の形成に用いられる。

図面の簡単な説明

本発明の開示の一部を形成する図面において、

図1は、40℃、二酸化炭素中でのポリ(クロロトリフルオロエチレン)の相平衡図であり、図中x軸は、試料の重量分率を表し、y軸は、パールの圧力を表す。

図2は、60℃、二酸化炭素中でのポリ(1,1-ジヒドロパルフルオロオクチルアクリレート)の相平衡図であり、図中x軸は、試料の重量分率を表し、y軸は、パールの圧力を表す。

発明の詳細な説明

ここで使用される「フルオロポリマー」なる語は、業界での慣用の意味を有する。全般的には、Fluoropolymers (L. Wall, Ed. 1972) (Wiley-Interscience, Division of Wiley & Sons)を見られたい。また、Fluorine-Containing Polymers, 7 Encyclopedia of Polymer Science and Engineering 256(H. Markら、Eds., 2dEd. 1985)を見られたい。同様に、「フルオロモノマー」なる語は、フルオ

ロポリマーの合成に使用されるフッ素化前駆体モノマーを指す。ここで使用される「可溶化(solubilizing)」なる語は、本発明のプロセスにおいて、フルオロモノマーが二酸化炭素流体と同じ相に在ることを示すのに使用される。

それゆえに、本発明の重合反応は、不均一重合またはバルク重合に相対して、溶液重合である。これらの語は、当業界における普通の意味を有し、例えば、G. Odian, Principle of Polymerization, 301-344 (3d Ed, 1991) (Wiley-Interscience)を見られたい。

限定するものではないが、フルオロアクリレートモノマー、フルオロオレフィンモノマー、フルオロスチレンモノマー、フルオロアルキレンオキシドモノマー(例えば、ペルフルオロプロピレンオキシド(perfluoropropyleneoxide)、ペルフルオロシクロヘキセンオキシド)、フッ素化ビニルアルキルエーテルモノマー、及びこれらのモノマーと好適なフッ素化あるいは非フッ素化コモノマーとのコポリマーを含む好適なフルオロモノマーのいずれも使用できる。フリーラジカル重

合プロセスで重合されるフルオロモノマーが好ましい。

本発明の方法により重合されるフルオロスチレン及びフッ素化アルキルビニルエーテルモノマーは、限定ではないが、 α -フルオロスチレン、 β -フルオロスチレン、 α,β -ジフルオロスチレン、 β,β -ジフルオロスチレン、 α,β,β -トリフルオロスチレン、 α -トリフルオロメチルスチレン、2,4,6-トリス(トリフルオロメチル)スチレン、2,3,4,5,6-ペンタフルオロスチレン、2,3,4,5,6-ペンタフルオロ- α -メチルスチレン、及び2,3,4,5,6-ペンタフルオロ- β -メチルスチレンを含む。これらのモノマーは、本発明の方法におけるコモノマーとして特に有用である。

非晶質、あるいは低融点のテトラフルオロエチレンコポリマーは、本発明の方法により製造され、限定ではないが、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、テトラフルオロエチレン-ペルフルオロビニルエーテルコポリマー(例えば、テトラフルオロエチレンとペルフルオロプロピルビニルエーテルとのコポリマー)、テトラフルオロエチレン-エチレンコポリマー、及び過フッ素化アイオノマー(例えば、ペルフルオルスルホネートアイオノマー、ペル

フルオロカルボキシレートアイオノマー)を含む。

フルオロカーボンエラストマー(例えば、7Encyclopedia of Polymer Science & Engineering 257を見られたい)は、本発明の方法により製造される一群の非晶質のフルオロオレフィンポリマーであり、限定ではないが、ポリ(ビニリデンフルオリド-コ-ヘキサフルオロプロピレン)、ポリ(ビニリデンフルオリド-コ-ヘキサフルオロプロピレン-コ-テトラフルオロエチレン)、ポリ(ビニリデンフルオリド-コ-テトラフルオロエチレン-コ-ペルフルオロメチルビニルエーテル)、ポリ(テトラフルオロエチレン-コ-ペルフルオロメチルビニルエーテル)、ポリ(テトラフルオロエチレン-コ-プロピレン)、及びポリ(ビニリデンフルオリド-コ-クロトリフルオロエチレン)を含む。

ここで使用される「フルオロアクリレート」なる語は、エステル化基がペルフルオロアルキル等のフッ素化基である、アクリル酸($H_2C=CHCOOH$)またはメタアクリル酸($H_2C=C(CH_3)COOH$)のエステルを指す。

本発明の方法において有用な特定な群のフルオロアクリレートモノマーは、式



により表される化合物である。式中、

n は、1または2であり、

R^1 は、水素またはメチルであり、

R^2 は、過フッ素化され、直鎖あるいは分岐、飽和あるいは不飽和の C_1 または C_9 のアルキル、フェニル、またはナフチル等の過フッ素化脂肪族または過フッ素化芳香族である。

本発明の特別な実施の形態として、 R^2 は、 C_1 から C_9 のペルフルオロアルキルまたは $-CH_2NR^3SO_2R^4$ である。式中、 R^3 は、 C_1 - C_2 のアルキルであり、 R^4 は、 C_1 から C_9 のペルフルオロアルキルである。

ここで使用される「過フッ素化(perfluorinated)」あるいは「ペルフルオロ化」なる語は、有機基の上のすべてあるいは本質的にすべての水素原子がフッ素で置換されていることを意味する。

上記の式(I)のモノマーと、それらの本明細書で用いる短縮表示法の例示は次のようになる。

2-(N-エチルペルフルオロオクタンスルホンアミド)エチルアクリレート (EtFOSEA)、

2-(N-エチルペルフロオクタンスルホンアミド)エチルメタアクリレート (2-(N-ethylperfluooctanesulfonamido)ethylmethacrylate) (EtFOOSEMA)、

2-(N-メチルペルフルオロオクタンスルホンアミド)エチルアクリレート (MeFOSEA)、

2-(N-メチルペルフロオクタンスルホンアミド)エチルメタアクリレート (2-(N-methylperfluooctanesulfonamido)ethylmethacrylate) (MeFOOSEMA)、

1,1-ジヒドロペルフルオロオクチルアクリレート (FOA) 及び

1,1-ジヒドロペルフルオロオクチルメタアクリレート (FOMA)

を含む。

本発明の方法において、フルオロアクリレートモノマーは、フリーラジカル重合開始剤の存在下で重合される。モノマーの重合に公知である種々の有機及び無機の開始剤は、二酸化炭素と相溶性である限り、いずれのものも使用され得る。最初に、モノマーを低温で初期の重合にかけ、次に、実質的に高温で重合を完結させることによって、重合が2つの異なる温度で行われる。

有機フリーラジカル開始剤が好まれ、限定するものではないが、アセチルシクロヘキサンスルホニルペルオキシド、ジアセチルペルオキシジカーボネート、ジシクロヘキシルペルオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルペルオキシジカーボネート、*t*-ブチルペルネオデカノエート、2,2-アゾビス(メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、*t*-ブチルペルビバレート、ジオクタノイルペルオキシド、ジラウロイルペルオキシド、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、*t*-ブチルアゾ-2-シアノブタン、ジベンゾイルペルオキシド、*t*-ブチルペル-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルペルマレエート、2,2-アゾビス(イソブチロニトリル)、ビス(*t*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、*t*-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、*t*-ブチルペルアセテート、2,2-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)

ブタン、ジクミルベルオキシド、ジ- α -アミルベルオキシド、ジ- α -ブチルベルオキシド、 β -メンタンハイドロベルオキシド、ピナンハイドロベルオキシド、クメンハイドロベルオキシド、及び α -ブチルハイドロベルオキシドが含まれる。好ま

しくは、開始剤は、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) である。

本発明の方法は、二酸化炭素流体、例えば、液体あるいは超臨界状態の二酸化炭素の中で行われる。当業者には認識されているように、すべての気体には、それ以上では、圧力を増加することにより、気体が液化され得ない臨界温度及び臨界圧力すなわち臨界温度で気体を液化するのに必要な圧力が存在する。例えば、超臨界状態の二酸化炭素は、液体及び気体状態が相互に識別することができない物質の状態として存在する。二酸化炭素については、臨界温度は、約31℃ (88°F) であり、臨界圧力は、約73気圧すなわち約1070psiである。ここで使用される「超臨界状態の二酸化炭素」なる語は、約31℃以上の温度と約1070psi以上の圧力のもとにある二酸化炭素を指す。

液体二酸化炭素は、約-15℃から約-55℃の温度と約77psiから約335psiの圧力で得られる。一つまたはそれ以上の溶媒及びこれらの混合物が場合によっては二酸化炭素に含まれる。例示の溶媒は、限定ではないが、テトラヒドロフラン、シクロヘキサン、及びメタノールを含む。このような溶媒は、通常約20%迄の量で含まれる。

重合開始剤は、重合に慣用的に使用される量で使用される。例えば、開始剤は、100重量部のモノマー当たり、約0.01から10重量部、好ましくは約0.01から5重量部の量で使用される。

重合反応は、約-55℃から約300℃の温度で行われ、通常、約-30℃から100℃の温度で行われる。重合反応は、約15psiから約45000psiの範囲の圧力で行われ、通常、約500psiから約10000psiの圧力で行われる。

本発明の別な実施の形態として、少なくとも一つのモノマーまたはコモノマーが二酸化炭素中に可溶化され、フルオロモノマーと共重合される。限定ではないが、アクリレート、メタアクリレート、アクリルアミド、メタアクリルアミド、スチレン、エチレン、及びビニルエーテルモノマーを含む好適なモノマーまたはコ

モノ

モノマーはいずれも使用され得る。本発明の共重合は、上述されたものと類似の温度及び圧力条件下で行われる。

重合は、適切に設計された(すなわち、45000psi迄の圧力に耐えることが可能な)高圧反応器であればいずれによってもバッチあるいは連続で行われ得る。重合時に発生する熱を除去するために、圧力容器は、冷却システムを設けるのが有利である。本発明により使用される圧力装置の追加的な特徴は、反応混合物を所望の温度に加熱するための電気加熱炉等の加熱手段及び混合手段、すなわちパドル攪拌機、インペラー攪拌機等の攪拌機、または多段インパルス向流攪拌機、ブレード、などを含む。

例えば、モノマー及び開始剤を高圧装置に入れ、二酸化炭素を液体の形で導入することにより、重合が行われる。反応容器を閉じ、反応混合物を重合温度と圧力に至らせる。あるいは、反応混合物の一部だけをオートクレーブに導入し、重合温度と圧力に加熱し、追加の反応混合物を重合速度に対応する速度でポンプ注入する。別な可能な手順として、初期に、開始剤と一緒にオートクレーブ中の二酸化炭素の全量中に重合が進行する速度でモノマーの一部を取り込む。

重合が完結したならば、反応混合物を冷却し(必要ならば)、二酸化炭素を分離し(例えば、単純に大気に排出することにより)、ポリマーを捕集する。

二酸化炭素を分離した後、単純に物理的な分離、あるいは溶解と沈殿、例えば、ポリマーにフロン-113TMまたは α, α, α -トリフルオロトルエンを添加して、ポリマーを溶解させ、反応容器から回収し、次に、それをメタノールで沈殿させることにより、ポリマーが捕集される。

溶液からポリマーを分離するのに使用される、当業界で公知のどの方法によってもポリマーと二酸化炭素の溶液が分離される。

このような方法の例は、限定ではないが、二酸化炭素を留去して、ポリマー(例えば、フルオロポリマー)を残留させ、ポリマーの非溶媒を導入することにより、

非溶媒中にポリマーを沈殿させ、溶液をオリフィスを通し、基材上に粒子、粉末、ファイバー、コーティング、これらの混合物、などを形成させる(例えば、スプレー、特にスプレー乾燥)ことを含む。限定ではないが、金属、有機ポリマー、無機ポリマー、繊維、及びこれらの複合物を含む、広範な、種々の基材が使用され得る。

慣用的な液体溶媒システム、並びに超臨界状態あるいは高密度化された気体中に存在するポリマーの溶液について、これらの単離法が示されている。しばしば、コーティング用途で、基材にコーティング材料を供給する方法としてポリマー溶液が使用されている。従って、ポリマーと二酸化炭素は、最終用途で使用される迄、必ずしも分離する必要がない。

次の例は、本発明を更に例示するために提供されている。例において、SCFは、超臨界流体を意味し、AIBNは、アゾビスイソブチロニトリルを意味し、PMAは、ポリメチルメタクリレートを意味し、psiは、平方インチ当たりのポンドを意味し、gは、グラムを意味し、mgは、ミリグラムを意味し、mLは、ミリリットルを意味し、 M_w は、重量平均分子量を意味し、 M_n は、数平均分子量を意味し、MWDは、分子量分布(M_w/M_n)を意味し、mmolは、ミリモルを意味し、dL/gは、グラム当たりのデシリットルを意味し、cmは、センチメートルを意味し、THFは、テトラヒドロフランを意味し、DMFは、N,N-ジメチルホルムアミドを意味し、DMAcは、N,N-ジメチルアセトアミドを意味し、 $[\eta]$ は、固有粘度を意味し、NMRは、核磁気共鳴を意味し、GPCは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを意味し、FTIRは、フーリエ変換赤外を意味し、IRは、赤外を意味し、温度は、摂氏で与えられている。これらの例は、本発明を例示するものであり、限定的なものではないと理解されるべきである。

例1~17

溶解度、フルオロアクリレートモノマーの重合と共重合

例 1

実施手順

材料

式(II)と表1及び式(III)と表2に示された5つのフルオロモノマーは、Minnesota Mining and Manufacturing Company(3M)により提供されたものである。メタノール中の再結晶により、MeFOSEA、EtFOSEA及びEtFOSEMAを精製した。Al₂O₃カラムを通すことに、1,1-ジヒドロペルフルオロオクチルアクリレート(FOA)を精製し、禁止剤を除去した。AIBN(Kodak)を2回メタノールから再結晶した。二酸化炭素(Matheson, 99.99%)を酸化銅触媒カラムに通し、痕跡量の酸素を除去し、次にモレキュラーシーブカラム(3A)に通し、痕跡量の水分を除去した。使用前に、フロン-113(CF₂ClCFCl₂)を分留した。メタノール(Mallinkrodt)を購入のまま使用した。

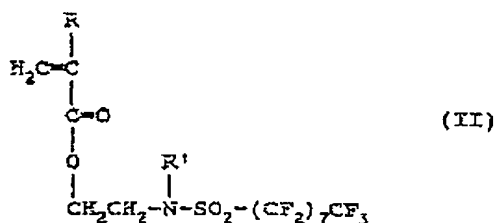


表 1

式(II)のフッ素化モノマー

名称	R	R'
MeFOSEA	H	CH ₃
EtFOSEA	H	CH ₂ CH ₃
MeFOSEMA	CH ₃	CH ₃
EtFOSEMA	CH ₃	CH ₂ CH ₃

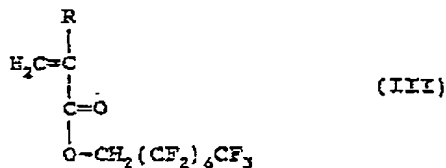


表 2

式(III)のフッ素化ポリマー

名称	R
FOA	H
FOMA	CH ₃

例 2

比較例：フロン113中での重合

超臨界状態の二酸化炭素中で重合を行う前に、フロン113と α, α, α -トリフルオロトルエン中でフリーラジカル重合法を用いて、一連のポリ(フルオロアクリレート)とポリ(フルオロメタアクリレート)を製造した。液体及び超臨界状態の二酸化炭素中でのそれらの溶解性を調べた。試験に使用したフルオロモノマーは、上述の表1及び2に示したものである。重合条件(モノマー、開始剤及び溶媒の供給比)、固有粘度及び分子量データを表3に示した。

典型的な手順を以下に述べる。EtFOSEA(5g)、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)(10mg)と10mLのフロン-113を50mLの試験管に入れた。試験管をラバーセプタムでシールした後、溶液をアルゴンで約15分間掃気し、60℃のウォーターバスに入れ、約20時間重合させた。管を翌日開き、約35mLのフロン113を添加して、ポリマー溶液を希釈し、その後、メタノール中に投じて、ポリマーを沈殿させた。ポリマーを濾過し、真空オープン中で一夜乾燥した。すべてのモノマーをフロン113中60℃で重合したが、MeFOSEAだけは、溶解性を考慮して、 α, α, α -トリフルオロトルエン中70℃で重合した。

表 3

試料	供給比			[η]	M _n	M _w	MWD
	モノマー (g)	AIBN (mg)	溶媒 (ml)				
P(EtFOSEA)							
910607-1	2	5	10	0.14	7.68e4	1.13e4	6.79
910607-2	2	10	10	0.11	9.23e4	1.32e4	7.02
910607-3	2	20	10	0.078	7.67e4	2.06e4	3.73
910614-0	3	2+2	2	0.44	1.24e5	5.14e4	2.41
910614-1	5	5	10	0.28	1.14e5	1.39e4	8.20
910614-2	5	10	10	0.28	1.56e5	5.56e4	2.80
910614-3	5	20	10	0.24	1.38e5	5.46e4	2.54
P(EtFOSEMA)							
910710-3	5	5	10	0.13	7.20e4	8.23e3	8.75
P(PDA)							
910710-1	5	5	10	0.21	1.10e6	2.90e5	3.78
P(FOMA)							
910710-2	5	5	10	ゲル状			
910711	5	5	20	0.26*	濾過で きず		
P(MeFOSEA)**							
910620-1	5	10	20	0.077			
910620-2	5	20	20	0.066			
910620-3	5	30	20	0.010			

すべての重合を50℃で行う。

* 可溶部の粘度

** α, α, α トリフルオロトルエン中で重合。

例 3

二酸化炭素中での溶解性の評価

フローシステムを用いて、二酸化炭素中でのポリ(EtFOSEA)とポリ(MeFOSEA)の溶解性を測定し、その結果を表4に示す。ポリ(EtFOSEA)は、液体及び超臨界状態の二酸化炭素の双方の中に極めて溶ける(約25重量%)ことが判明した。ポリ(MeFOSEA)は、3000psi、室温で液体の二酸化炭素の中で溶解した。以下に述べるビュセル試験(view cell study)によって、このポリマーは、超臨界状態のCO₂にも溶けることが証明された。

比較のために、液体及び超臨界状態のCO₂の双方の中でのポリメチルメタクリ

レート(PMMA)の溶解性も検討した。かなり異なっていたことには、上述の2つのフルオロポリマーよりも更に低分子量のPMMAが2000psiから5000psiの範囲の圧力と室温から160℃の温度のCO₂中で不溶である。

フルオロポリマーが二酸化炭素と均一溶液を形成することを確認するために、ビューセルを用いて5つのフルオロポリマーの溶解性も測定した。観察の結果を表5に示す。すべてのポリマーは、中程度の圧力で二酸化炭素に溶解し、透明な溶液を形成することが観察された。比較として、ポリ(FOA)とポリ(FOMA)は、ポリ(EtFOSEA)、ポリ(EtFOSEA)及びポリ(MeFOSEA)よりも更に容易に溶解するが、これらのポリマーはすべて溶解する。

表 4

フローシステムによる P-ポリマーの溶解性試験

試料	[n]	$M_n \times 10^{-5}$	$M_w \times 10^{-4}$	T(°C)	P(psi)	溶解性 (重量%)
P(EtFOSEA)	0.44	1.24	5.14	29	5000	25
P(EtFOSEA)	0.28	1.14	1.39	60	4000	25
P(MeFOSEA)	0.077	-	-	25	3000	15-20
PMMA	-	0.22	1.93	29-160	2000-5000	0

表 5

ビューセルによる P-ポリマーの溶解性試験

試料	[n]	$M_n \times 10^{-5}$	$M_w \times 10^{-4}$	T(°C)	P(psi)	溶解性 (重量%)
P(EtFOSEA)	0.44	1.24	5.14	25	7000	9
P(EtFOSEA)	0.24	1.38	5.46	25	3000	5
P(MeFOSEA)	0.077	-	-	60	3700	5
P(FOA)	0.21	11.0	29.0	25	2000	5
P(FOA)	0.21	11.0	29.0	25	3000	10
P(FOMA)	0.26	-	-	25	2000	5
P(EtFOSEMA)	0.13	0.72	0.82	25	4000	5

*ポリマーが全部溶解する圧力

例 4

二酸化炭素中での1,1'-ジヒドロペルフルオロオクチルアクリレート
(FOA)の重合

FOA(5.0g, 11.0mmol, Al_2O_3 カラムを通すことにより精製)とAIBN(50mg, 0.30mmol, メタノールから2回再結晶)をマグネチックスーラーの棒を入れた10mLの高圧反応セル中に入れた。反応セルをアルゴンで約10分間掃気し、次に、二酸化炭素を1000psi以下の圧力を充填した。1時間の間にわたって、セルを60℃迄加熱し、更に CO_2 を添加することにより圧力を3000psi迄増加させた。この条件で重合を48時間継続したが、この間、系は均一で、透明であった。

重合の終了時に、二酸化炭素をゆっくりと排出し、セル中にポリマーを残留させた。ポリマーをフレオン-113に溶解させ、大過剰のメタノールに投じて沈殿させた。ポリマーを吸引濾過により単離し、メタノールで数回洗浄し、真空中で1夜乾燥して、3.25gの透明な粘稠ポリマー(収率65%)を得た。

特性： 1NMR スペクトルは、予期されたパターンを示し、モノマーのビニルプロトンピークは見られず、ポリマー骨格への二酸化炭素の組み込みを示すものは一切なかった。固有粘度は、30℃、フレオン-113中で0.19dL/gと測定された。FTIRスペクトルは、 $1758cm^{-1}$ に一つだけカルボニルピークがあるものの、フレオン-113中で製造した対応するホモポリマーと一致した。

例 5

二酸化炭素中でのFOAの重合

FOA(2.0g, 4.4mmol)とAIBN(30mg, 0.18mmol)を高圧反応セル中に入れた。例4に述べたのと同じ手順に従って、3000psi、60℃で重合を24時間進め、0.41gのポリマーを得た(収率21%)。

特性： 1NMR とFTIRスペクトルは、フレオン-113中で製造した対応するホモポリマーと一致した。

例 6

二酸化炭素中での1,1-ジヒドロペルフルオロオクチルメタアクリレート(FOMA)の重合

FOMA(3.0g, 6.41mmol, Al_2O_3 カラムを通すことにより精製)とAIBN(30mg, 0.18mmol)を10mLの高圧反応セル中に入れた。反応セルをアルゴンで約10分間掃気し、次に、二酸化炭素を1000psi以下の圧力を充填した。1時間の間にわたって、セ

ルを60℃迄加熱し、更にCO₂を添加することにより圧力を4000psi迄増加させた。この条件で重合を48時間継続したが、この間、系は均一で、透明であった。重合の終了時、二酸化炭素をゆっくりと排出し、セル中にポリマーを残留させた。ポリマーをフレオン113に溶解させ、大過剰のメタノールに投じて沈殿させた。ポリマーを吸引濾過により単離し、メタノールで数回洗浄し、真空中で1夜乾燥して、2.19gの透明な粘稠ポリマー(収率73%)を得た。

特性：¹NMRとFTIRスペクトルは、フレオン-113中で製造した同一ポリマーのそれと一致した。固有粘度は、30℃、フレオン113中で0.06dL/gと測定された。

例 7

CO₂中でのFOMAの重合

FOMA(5.0g, 10.7mmol)とAIBN(50mg, 0.3mmol)を10mlの高圧反応セル中に入れた。例4に述べたのと同じ手順に従って、60℃、5000psiで重合を48時間行った。重合の全工程の間、系は均一で、透明であった。上述と同じ手順によりポリマーを単離した。

特性：¹NMRとFTIRスペクトルは、フレオン-113中で製造した同一ポリマーのそれと一致した。固有粘度は、30℃、フレオン-113中で0.06dL/gと測定された。

例 8

二酸化炭素中での2-(N-メチルペルフルオロオクテン-スルホンアミド)

エチルアクリレート (MeFOSEA)の重合

MeFOSEA(5.0g, 8.75mmol, メタノールから再結晶して精製)とAIBN(50mg, 0.30mmol)を10mLの高圧反応セル中に入れた。反応セルをアルゴンで約10分間掃気し、次に、二酸化炭素を1000psi以下の圧力迄充填した。1時間にわたって、セルを60℃迄加熱し、更にCO₂を添加することにより圧力を5000psi迄増加させた。この条件で重合を48時間継続したが、この間、系は均一で、透明であった。重合の終了時、二酸化炭素をゆっくりと排出し、セル中にポリマーを残留させた。このポリマーをα,α,α-トリフルオロトルエンに溶解させ、大過剰のメタノールに投じて沈殿させた。ポリマーを吸引濾過により単離し、メタノールで数回洗浄し、真空中で1夜乾燥して、3.2gの白色粉末(収率64%)を得た。

特性：FTIRスペクトルは、フレオン-113中で製造した同一ポリマーのそれと一致した。

例9

二酸化炭素中でのMeFOSEAの重合

MeFOSEA(1.0g, 1.75mmol)とAIBN(10mg, 0.06mmol)を高圧反応セル中に入れた。例4の同一手順に従って、4000psi、60℃で重合を8時間進め、0.19gのポリマーを得た(収率19%)。

特性：FTIRスペクトルは、フレオン-113中で製造した同一ポリマーのそれと一致した。固有粘度は、 α, α, α -トリフルオロトルエン中70℃で0.064dL/gと測定された。

例10

二酸化炭素中での2-(N-メチルペルフルオロオクタン-スルホンアミド)

エチルアクリレート(EtFOSEA)の重合

EtFOSEA(5.0g, 8.53mmol, メタノールから再結晶して精製)とAIBN(50mg, 0.30

エチルアクリレート(EtFOSEA)の重合

EtFOSEA(5.0g, 8.53mmol, メタノールから再結晶して精製)とAIBN(50mg, 0.30mmol)を10mLの高圧反応セル中に入れた。反応セルをアルゴンで約10分間掃気し、次に、二酸化炭素を1000psi以下の圧力で充填した。1時間にわたって、セルを60℃迄加熱し、更にCO₂を添加することにより圧力を5000psi迄増加させた。この条件で重合を48時間継続したが、この間、系は均一で、透明であった。重合の終了時、二酸化炭素をゆっくりと排出し、セル中にポリマーを残留させた。ポリマーをフレオン-113に溶解させ、大過剰のメタノールに投じて沈殿させた。ポリマーを吸引濾過により単離し、メタノールで数回洗浄し、真空中で1夜乾燥して、3.9gの白色粉末(収率78%)を得た。

特性：¹NMRとFTIRスペクトルは、フレオン-113中で製造した同一ポリマーのそれと一致した。固有粘度は、30℃、フレオン-113中で0.2dL/gと測定された。フレオン-113中に溶解させ、メタノール中で再沈殿させることにより、CO₂とフレオン113中で製造された双方のポリマーを精製し、ORSによる元素分析を行った。

結果を下記の表6に要約する。

表6

二酸化炭素とフレオン113中で製造されたポリ(EtFOSEA)の元素分析

試料	%C	%H	%N	%F	%S
P-フレオン	28.69	1.86	2.21	51.47	5.05
P-CO ₂	28.80	1.91	2.24	50.78	4.81
計算	29.01	2.01	2.33	50.64	5.34

例11

CO₂ 中での2-(N-エチルペルフルオロオクタン-スルホンアミド)

エチルメタアクリレート (EtFOSEMA) の重合

EtFOSEMA(5.0g, 8.33mmol, Al₂O₃ カラムを通すことにより精製)、MMA(1.0g,

二酸化炭素を1000psi以下の圧力で充填した。1時間にわたって、セルを60℃迄加熱し、更にCO₂を添加することにより圧力を5000psi迄増加させた。この条件で重合を48時間継続したが、この間、系は均一で、透明であった。重合の終了時、二酸化炭素をゆっくりと排出し、セル中にポリマーを残留させた。ポリマーをフレオン113に溶解させ、大過剰のメタノールに投じて沈殿させた。ポリマーを吸引濾過により単離し、メタノールで数回洗浄し、真空中で1夜乾燥して、3.25gの白色粉末を得た。

特性：¹NMRとFTIRスペクトルは、フレオン113中で製造した同一ポリマーのそれと一致した。固有粘度は、30℃、フレオン113中で0.10dL/gと測定された。

例12

CO₂ 中でのFOAとメチルメタアクリレート(MMA)との共重合

FOA(4.0g,mmol, Al₂O₃ カラムを通すことにより精製)、MMA(1.0g,10.0mmol, CaH₂と共に真空蒸留することにより精製)とAIBN(50mg,0.30mmol)を10mLのビューセル(view cell)中に入れた。反応セルをアルゴンで約10分間掃気し、次に、二酸化炭素を1000psi以下の圧力で充填した。1時間にわたって、セルを60℃迄加熱し、更にCO₂を添加することにより圧力を5000psi迄増加させた。この条件で重合を48時間継続したが、この間、系は均一で、透明であった。重合の終了時、二酸化炭素をゆっくりと排出し、セル中にポリマーを残留させた。ポリマーをフレオ

ン-113に溶解させ、大過剰のメタノールに投じて沈殿させた。ポリマーを吸引濾過により単離し、メタノールで数回洗浄し、真空中で1夜乾燥して、3.25g(収率65%)のコポリマーを得た。コポリマーをTHFで3回抽出し、ありうるPMMAホモポリマーをいずれも除去した。

特性：通常の溶媒とフレオン-113中のコポリマーの溶解性をチェックし、結果を下記の表7に要約する。

表7

PFOA-コ-PMMA-1の溶解性試験

溶媒	溶解性
フレオン-113	可溶、しかし若干濁りがある
アセトン	液化されるが不溶
THF	液化されるが不溶
CH ₂ Cl ₂	膨潤
トルエン	膨潤
DMF	若干膨潤
DMAc	若干膨潤

¹NMRとFTIRスペクトルは、統計的あるいはランダムなコポリマーを示唆している。¹NMRスペクトルから、コポリマーの組成は、58モル%FOAと計算された。IRスペクトルは、1758(FOAセグメントのカルボニル)と1734cm⁻¹(MMAセグメントのカルボニル)のそれぞれに2つのカルボニルピークを示した。固有粘度は、30℃、フレオン-113中で0.10dL/gと測定された。

例13

二酸化炭素中でのFOAとMMAとの共重合

FOA(3.0g, 6.6mmol, Al₂O₃カラムを通すことにより精製)、MMA(2.0g, 20.0mmol, C₆H₆と共に真空蒸留することにより精製)とAIBN(50mg, 0.30mmol)を高圧反応セルに入れた。反応セルをアルゴンで約10分間掃気し、次に、二酸化炭素を1000psi以下の圧力で充填した。1時間にわたって、セルを60℃迄加熱し、更にCO₂を添加することにより圧力を5000psi迄増加させた。重合系は、約12時間後、不均一になった。48時間後、2層が存在し、下層は、全反応溶液の約1/4を占め、曇った、上層は、全容積の約3/4を占めた。重合の終了時、二酸化炭素をゆっくりと

排出し、セル中にポリマーを残留させた。ポリマーをフロン-113に溶解させ、大過剰のメタノールに投じて沈殿させた。ポリマーを吸引濾過により単離し、メタノールで数回洗浄し、真空中で1夜乾燥して、3.3g(収率66%)のコポリマーを得た。コポリマーをDMFで3回抽出した。

特性： ^1NMR とFTIRスペクトルは、予期されたパターンを示した。プロトンNMRスペクトルから、コポリマーの組成は、27モル%FOAと計算された。IRスペクトルには、2つのカルボニルピーク(1758と1734 cm^{-1})が現れている。固有粘度は、アセトン中30℃で0.12dL/gと測定された。通常の溶媒中でのコポリマーの溶解性を下記の表8に要約する。

表 8

異なる溶媒中での PFOA-コ-PMMA-2 の溶解性

溶媒	溶解性
フロン 113	可溶
アセトン	可溶
THF	可溶
CHCl_3	可溶
CH_2Cl_2	可溶(40° C)
トルエン	可溶(100° C)
DMF	不溶
DMAc	不溶

このコポリマーは、通常の溶媒に溶けるので、 $^{13}\text{C NMR}$ と $^{19}\text{F NMR}$ のスペクトルを d_6 -アセトン中で測定した。2つのカルボニルピーク(177, 178ppm)だけがスペクトルに現れている。 $^{19}\text{F NMR}$ のスペクトルは、6つの共鳴を示していた。THFを溶媒とし、ポリスチレンを標準としてGPCを測定した。結果は、 $M_n=5.10 \times 10^4$ 、 $M_w=7.45 \times 10^4$ 、 $MWD=1.46$ であった。

例 14

THFを補助溶剤として含む二酸化炭素中でのFOAとMMAとの共重合

FOA (3.0 g、6.6 mmol)、MMA (2.0 g、20 mmol) およびAIBN (50 mg、0.30 mmol) を高压セルに入れた。この混合物にTHF (10容量%) 1.0 mLを加えた。反応セルをアルゴンで約10分間

バージし、次いで二酸化炭素を1000 psi未満まで入れた。1時間にわたって、セルを60℃に加熱し、CO₂をさらに加えることによって、圧力を500

0 psiまで上げた。この条件で重合を48時間続けた。系が透明でなくなった少なくとも30時間、系は均質のままであった。溶液は、補助溶剤なしで実施した重合反応(例13)より長時間、均質であった。重合の終わりに、二酸化炭素を徐々に排出し、セル中にポリマーを残した。このポリマーをFreon-113に溶解し、大過剰のメタノール中で沈殿させた。このポリマーを吸引濾過で分離し、メタノールで数回洗浄し、真空で一晩乾燥させると、白色のポリマー3.9 gを生じた(収率78%)。

特性：溶剤としてTHFを用いてGPCを実行した。結果は、 $M_n = 5,5010^4$ 、 $M_w = 8.23 \times 10^4$ 、 $MWD = 1.50$ であった。

例15

二酸化炭素中でのFOAとn-ブチルアクリレート(BA)との共重合

FOA(4.0 g、6.6 mmol)、BA(1.0 g、7.8 mmol、Al₂O₃カラムを通過させることにより精製した)およびAIBN(50 mg、0.30 mmol)を高圧反応セルに入れた。反応セルをアルゴンで約10分間バージし、次いで二酸化炭素を1000 psi未満まで入れた。1時間にわたって、セルを60℃に加熱し、CO₂をさらに加えることによって、圧力を5000 psiまで上げた。この条件で重合を48時間続けたが、その期間中、系は均質で且つ透き通っていた。重合の終わりに、二酸化炭素を徐々に排出し、セル中にポリマーを残した。このポリマーをFreon-113で溶解し、大過剰のメタノール中で沈殿させた。このポリマーを吸引濾過で分離し、メタノールで数回洗浄し、真空で一晩乾燥させると透明の弾性物質を生じ、これをアセトンで一晩抽出して精製した。

特性：¹NMRおよびFTIRスペクトルは、ランダムコポリマーを示した。このコポリマーの組成は、¹NMRに基づいて、FOA 59%と算定された。IRスペクトルに2つのカルボニル共鳴が現れた(1760および1720 cm

⁻¹)。極限粘度数は、30℃のFreon-113中で、0.45 dL/gであった。表9に、このコポリマーの溶解性をまとめる。

表9

異なる溶剤中でのPFOA-co-PBAの溶解性

溶剤	溶解性
Freon-113	溶ける
アセトン	溶けない
THF	溶けない
CHCl ₃	分散するが溶けない
トルエン	溶けない
DMF	溶けない

例16

二酸化炭素中でのFAOとスチレンとの共重合

FOA(4.0 g、6.6 mmol)、スチレン(1.0 g、9.6 mmol、減圧蒸留により精製)およびAIBN(50 mg、0.30 mmol)を高圧反応セルに入れた。反応セルをアルゴンで約10分間バージし、次いで二酸化炭素を1000 psi未満まで入れた。1時間にわたって、セルを60℃に加熱し、CO₂をさらに加えることによって、圧力を5000 psiまで上げた。この条件で重合を48時間続けたが、その期間中、系は均質で且つ透き通っていた。重合の終わりに、二酸化炭素を徐々に排出し、セル中にポリマーを残した。このポリマーをFreon-113で溶解し、大過剰のメタノール中で沈殿させた。このポリマーを吸引濾過で分離し、メタノールで数回洗浄し、真空で一晩乾燥させると非常に粘着性の物質を生じた。このポリマーをアセトンで一晩抽出してあらゆる可能なスチレンホモポリマーを除去した。

特性：¹NMRおよびFTIRスペクトルは、ランダムコポリマーを示した。FOAのピークは全て、アップフィールドに約0.4 ppm移動していた。また、ペルフルオロアルキル鎖に隣接したメチレン陽子のピークも広がっていた。IRスペクトルは、1758 cm⁻¹に1つのカルボニル共鳴を示し、3000～3100 cm⁻¹の間の領域に、スチレン反復単位フェニル基上のC-Hの伸縮振動

によるピークが現れた。

例 17

二酸化炭素中でのFOAとエチレンとの共重合

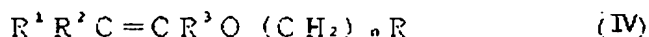
FOA (4.0 g、6.6 mmol) およびAIBN (50 mg、0.30 mmol) を高圧反応セルに入れた。エチレン (0.46 g、16.4 mmol) を小型ポンプから反応セルに移した。CO₂を加え、温度を60℃に上げて全圧を5000 psiとした。重合を約48時間続行させた。この期間中、系は均質で且つ透過したままであった。二酸化炭素を排出した後、生成物をFreon-113で溶解し、大過剰のメタノール中で沈殿させると、粘性のポリマー2.3 gを生じた(収率65%)。このコポリマーを、沸騰しているトルエンで2時間抽出して、あらゆるポリエチレンホモポリマーを除去した。

特性：このコポリマーは、アセトン、トルエン、THF、クロロホルムおよびDMFに溶けなかった。Freon-113に溶けた。¹NMRスペクトルは、約1.5 ppmに現れる新しいピークを示したが、それは、エチレン反復単位の陽子によるものと思われる。FTIRは、PFOAホモポリマーに似たパターンを示す。エチレン反復単位の共鳴は、FOAの主鎖の共鳴により隠れている可能性がある。極限粘度数を測定すると、30℃のFreon-113中で、0.14 dL/gであった。

例 18

二酸化炭素中でのビニルエーテルの陽イオン重合

式(IV)：



(式中、nは0、1または2であり、

R¹、R²、およびR³は、それぞれ独立に水素またはフッ素であり、

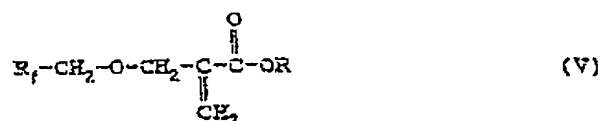
Rは過フッ素化脂肪族基または過フッ素化芳香族基、たとえば、CH₂=CH-OCH₂CH₂N(n-C₃H₇)SO₂C₆F₁₃およびCH₂=CH-OCH₂C₆F₁₃である)によって表されるフルオロアルキル基を有するビニルエーテルを、上記例4の手順を使用して、ボロントリフルオロエテレート、ヨウ化水素/ヨ

ウ素、およびヨウ化水素／ヨウ化亜鉛などのような開始剤を用いて、液体二酸化炭素中および超臨界二酸化炭素中で重合させる。これらのモノマーをFreon中で溶剤重合できることは事前に判明していた。W. Choi et al., Polymer J, 20, 201(1988)を参照されたい。したがって、この例から、モノマーをフレオン113中で溶液重合できることは、そのモノマーを液体二酸化炭素中または超臨界二酸化炭素中で重合できるという優れた指標であることがわかる。

例 19

1, 1-二置換モノマーの重合

式(V):



(式中、RはC1～C4アルキル(たとえば、エチル)であり、R₁は(CF₂)_nFであって、nは1～10である(たとえば、CF₃、(CF₂)₂F、(CF₂)₃F、または(CF₂)₁₀F))で表される1, 1-二置換モノマーを、上記例4の手順を使用した条件で、液体二酸化炭素中または超臨界二酸化炭素中で重合させる。

例 20

連鎖移動剤を用いた重合

置換アリルスルフィドのような連鎖移動剤の存在下、二酸化炭素中で、FOA

のようなフルオロモノマーを重合することにより、液体二酸化炭素中または超臨界二酸化炭素中で機能的フルオロポリマーを製造する。この結果として、カルボキシル基、ヒドロキシル基、トリアルキルシリル基、またはアミノ基でキャップされたフルオロポリマーが生成する。

例 21

ブロックフルオロポリマーの重合

上記例4の手順を使用し、擬似リビングフリーラジカル重合経路を使用して、

液体二酸化炭素中または超臨界二酸化炭素中でブロックフルオロポリマーを製造する。たとえば、米国特許第4, 581, 429号に開示されているものと類似したニトロキシドを用いるか、またはアレージアゾニウムイオンや活性化ハロゲン化アルキルのような電子受容体との反応によって、次亜硝酸塩、アレージアゾエート、またはシアナート陰イオンから生成した酸素中心ラジカル種を用い、Druliner, J.D., *Macromolecules* 1991, 24, 6079と同様の逐次的モノマー添加を用いて、FOAを二酸化炭素中で重合させる。

例 2 2

ポリ（ペルフルオロアルキルエーテル）重合

上記例4の手順を使用して、液体二酸化炭素中または超臨界二酸化炭素中で、ポリ（ペルフルオロアルキルエーテル）を製造する。たとえば、二酸化炭素中で、フッ化アルカリ金属から誘導された開始剤および $\text{CF}_3\text{CO}-\text{F}$ のような酸フッ化物を使用して、ペルフルオロプロピレンオキシドを重合し、粘性の油を生成する。

例 2 3

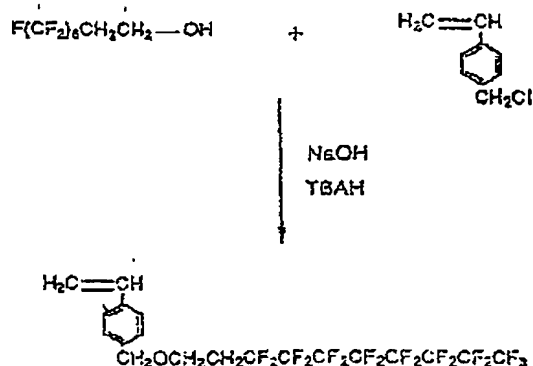
モノマーの調製

スチレン(Aldrich)、メチルメタクリレート(MMA)(Aldrich)、アクリル酸(AA)(Aldrich)を、アルミナカラムを通過させるこ

とによって精製し、脱酸素してから重合した。N-オクチルアクリレート(OA)、オクタデシルメタクリレート(ODMA)および例1に上述した全てのペルフルオロアルキルアクリレートを同様の方式で精製した。フッ化ビニリデン(VF₂)(Aldrich, 99+%)およびペンタフルオロスチレン(5FSt)(PCR Inc.)を入手したまま使用した。フルオロカーボン置換アルコールとp-(クロロメチル)スチレンとの相移動触媒エーテル化によって、フルオロカーボンセグメントを担持するスチレン系モノマー、p-ペルフルオロアルキルエチレンオキシメチルスチレン(STF)を調製した。

(33)

特表2001-511210



例 2 4

フルオロスチレンモノマー

p-ペルフルオロアルキルエチレンオキシメチルスチレン (STF) のホモ重合

超臨界CO₂中でのホモ重合の典型的な例を以下の通りに実施した。STF (1.0 g、1.72 mmol) およびAIBN (30 mg、メタノールから2回再結晶した) を、微小マグネティックスターバーが入っている10 mL 高圧ビューセルに入れた。反応セルをアルゴンで約10分間バージし、次いでCO₂を68 bar 未満まで入れた。セルを60℃に加熱し、CO₂をさらに加えることによ

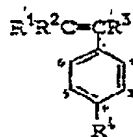
て、圧力を345 bar に上げた。この条件で重合を3日間続けたが、その期間中、系は均質で且つ光学的に透明のままであった。重合の終わりに、セルを室温まで冷却し、CO₂を排出させると、ポリマーの沈殿が生じた。未反応のモノマーをジクロロメタンで抽出した。ポリマーを一定の重量まで乾燥させて特性化した(収率65%)。

上述の手順と同様の手順に従って、他のモノマー (VF₂、5FSi、スチレン、MMA、AA) 全てを、超臨界二酸化炭素中でホモ重合したが、これらのポリマーは、上記条件下、CO₂中での反応の経過中に沈殿した。

例 2 5

フルオロスチレンモノマーのホモ重合

式(VI)：



(VI)

(式中、

R^1 および R^2 は、それぞれ独立に水素、フッ素、またはメチルであり、

R^3 は水素、フッ素、メチル、またはペルフルオロメチルであり、

R^4 は水素、フッ素、または C 1 ~ C 12 過フッ素化脂肪族基であり、

芳香族スチレン環の 2 位、3 位、5 位および 6 位は、それぞれ独立に水素またはフッ素である) で表されるフルオロスチレンモノマーを、上記例 24 の濃度および手順を使用して、AIBN のような開始剤を用いて、液体二酸化炭素中または超臨界二酸化炭素中で重合させる。

例 26

フッ素化モノマー (フルオロアクリレート MeFOSEA) と

非フッ素化コモノマー (OA) との共重合

超臨界 CO_2 中でのフッ素化モノマーと非フッ素化モノマーとの共重合を以下の通りに実施した。2- (N-メチルペルフルオロオクタンスルホンアミド) エチルアクリレート (MeFOSEA、1.3 g、2.12 mmol)、OA (0.70 g、3.80 mmol) および AIBN (30 mg、0.18 mmol) を、10 mL 高圧ビューセルに入れた。上記例 24 の手順に従って、60℃、34.5 bar で共重合を 24 時間続けた。重合の全経過中、系は均質であった。 CO_2 の排出後、コポリマーを Freon-113 に再溶解し、大過剰のメタノール中で沈殿させた。このポリマーを濾過し、メタノールで数回洗浄し、真空で一晩乾燥させると、コポリマー 1.3 g を生じた (収率 68%)。

他の非フッ素化モノマーも同様の方式で共重合させた。

例 27

フッ素化モノマー (フルオロアクリレート FOA) と

フッ素化コモノマー (フッ化ビニリデン) との共重合

10 mL 高圧セルに1, 1-ジヒドロペルフルオロオクチルアクリレート (FOA、3.0 g、6.6 mmol) およびAIBN (50 mg、0.30 mmol) を充填した。アルゴンで完全にバージした後、セルをVF₂シリンダーに接続し、ドライアイス/イソプロパノール浴中でセルを冷却することによって、VF₂ 3.02 g (47.2 mmol) をセルに移した。セルを室温まで温めた後、二酸化炭素を約68 barまで入れた。セルが60℃で且つ345 barに達するまで、セルの加熱を続け、さらにCO₂を加えた。この条件で重合を約50時間続けたが、反応の全経過中、系は均質であった。同じ生成手順により、コポリマーが得られた。

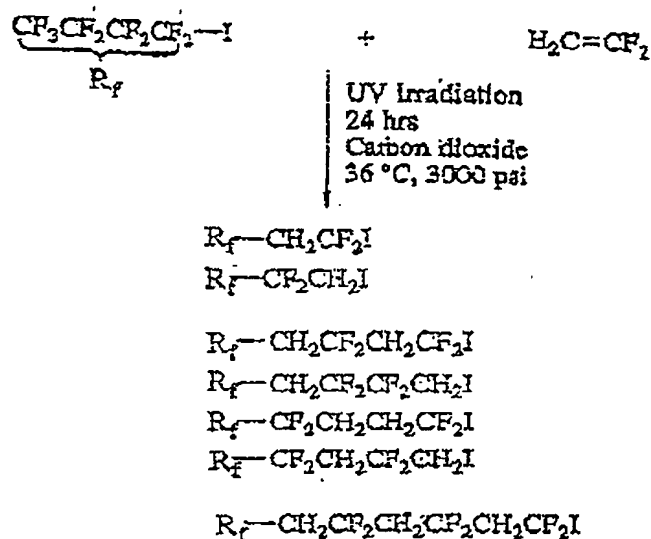
例 28

1, 1-ジフルオロエチレン (VF₂) の重合

ヨウ化ペルフルオロアルキルの存在下で、1, 1-ジフルオロエチレン (VF₂) を重合することにより、二酸化炭素中で低分子量ポリマーまたはオリゴマーを製造した。C₄F₉I 1.0 g およびVF₂ 2.0 g を、サファイアの窓を取り付けた10 mL ステンレススチール製セルに移した。このセルを36℃まで加熱し、二酸化炭素を3000 psiまで入れた。反応は均質であった(光学的に無色透明であった)。セルを紫外線ランプで24時間照射したが、その期間中、反応は均質であり、無色から淡い紫色またはピンクに変色した。

(36)

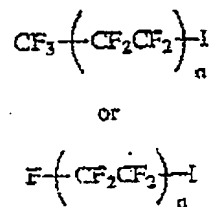
特表2001-511210



上に記載した様々な生成物に、上記のような様々な位置異性体を含めるために、ガスクロマトグラフィー質量スペクトル分析法で生成物の分布を決定した。

例 2 9

ステンレススチール内または Hastalloy 反応器／セル内の均質な条件で



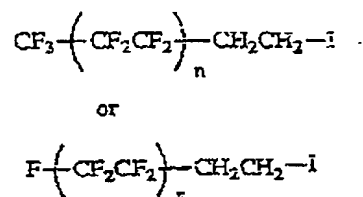
を生成するために、連鎖移動剤、たとえばヨウ化トリフルオロメチルまたは IF の存在下であること以外は、例 2 8 に記載の濃度および手順を使用して、テトラフルオロエチレン (TFE) を重合することにより、二酸化炭素中で低分子量ポリマーまたはオリゴマーを製造する。

例 3 0

上記例 2 8 および 2 9 の手順に従って、フルオロオレフィン、たとえば、テトラフルオロエチレン (TFE)、クロロトリフルオロエチレン (CTFE)、ヘキサ

フルオロプロピレン(HFP)、ペルフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソールまたはそれらの混合物を、またはエチレンモノマーを加えて、二酸化炭素中、均質な条件で重合する。

例 3 1



を生成するために、反応生成物をエチレンでキャップすること以外は、本質的に上記例 28、29 および 30 に記載の方法を使用して、二酸化炭素中で低分子量ポリマーまたはオリゴマーを製造する。

例 3 2

二酸化炭素に溶解する生成物を生成するために、フルオロオレフィンまたはフルオロオレフィンの混合物を、二酸化炭素中で、 I_2 または他のルイス酸（たとえば、 FeCl_3 ）で処理すること以外は、上記例 28 の手順に従うことによって、CTFE、HFP、TFE、または VF_2 のダイマー、オリゴマーまたは低分子量ポリマーが得られる。ハロゲン化した連鎖移動剤またはテロゲン、たとえば、 Cl_3CBr 、 CFCl_3 、 CCl_4 、 $\text{Br-CFCl-CF}_2\text{-Br}$ を任意に加える。場合に応じて、UV照射または過酸化物添加によって反応を促進する。

例 3 3

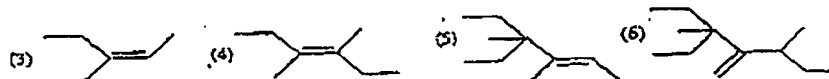
フルオロオレフィンモノマーの三元共重合

過酸化物開始剤およびfreon-11のような連鎖移動剤、およびTFE/CTFE/エチレンの比率、20/45/35、および30/30/40を使用して、TFE、CTFEおよびエチレンを二酸化炭素中で三元共重合することにより、フルオロポリマーを製造する。

例 3 4

フルオロオレフィン TFEの重合

二酸化炭素中でTFEを求核試薬で処理して、二酸化炭素可溶性生成物、たとえば、トリマー、テトラマー、ペンタマーおよびヘキサマーを形成することにより、TFEのオリゴマーまたは低分子量ポリマーを二酸化炭素中で製造する。



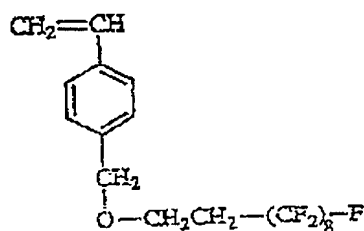
例 3 5

フルオロオレフィン HFPの重合

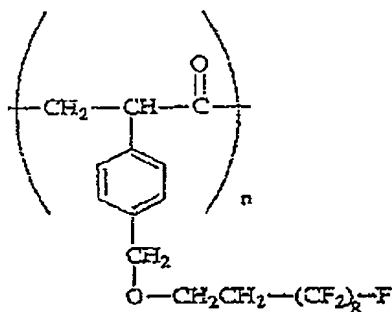
ヘキサフルオロプロピレン (HFP) を、二酸化炭素中でCsFのような求核試薬で処理して二酸化炭素に溶解する生成物を形成することにより、HFPのオリゴマーまたは低分子量ポリマーが得られる。

例 3 6

パラジウム触媒を使用したフルオロスチレンモノマーSTFの重合



を生成するために、パラジウム触媒（濃度に関しては、たとえば、M. Brookhart et al., J. Am. Chem. Soc. 114, p.5894(1992)を参照）を使用して、フッ素過モノマー、たとえば：



と、一酸化炭素との共重合により、二酸化炭素中、均質な条件で、ポリマーを製造する。

例 3 7

補助溶剤を使用した重合

二酸化炭素に溶解する生成物を形成するために、補助溶剤、たとえば、約5重量%未満のダイグライムを二酸化炭素に加えること以外は、上述した方法と本質

的に同じ方法で重合を実施する。

例 3 8

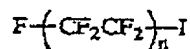
ポリマーの分離

圧力の連続的低下（排出）によって、生成物をすっかりまたは即座に分離するか、圧力の制御された放出または段階的低下による分画で分離し、その後、生成物を回収して分離すること以外は、上記例23～37に記載の方法と本質的に同じ方法を実施する。

例 3 9

フルオロオレフィンポリマー TFEの溶解性

構造：

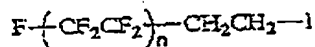


（式中、 $n=1\sim5$ ）を有する、テトラフルオロエチレン（TFE）の低分子量ポリマーまたはオリゴマーは、5000 psiで且つ60℃の二酸化炭素に完全に溶けた。

例 4 0

キャップされたフルオロオレフィンポリマー TFEの溶解性

構造：

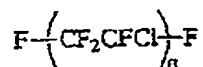


（式中、 $n=1\sim5$ ）を有する、エチレンでキャップされたTFEの低分子量ポリマーまたはオリゴマーは、2000 psiで且つ60℃の二酸化炭素に溶けた

例 4 1

フルオロオレフィンポリマー CTFEの溶解性

構造：

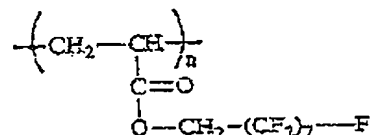


を有する、クロロトリフルオロエチレン（CTFE）の低分子量ポリマーまたはオリゴマーは、広範囲の圧力および重量比で、二酸化炭素に溶けた。図1に示す通り、40℃における相のグラフが決定された。

例 4 2

フルオロアクリレートポリマー FOAの溶解性

構造：

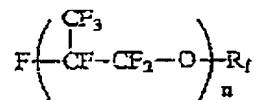


を有する（1，1-ジヒドロペルフルオロオクチル）アクリレートの高分子量ポリマーは、広範囲の圧力および重量比で、二酸化炭素に溶けた。図2に示す60℃における相のグラフが決定された。

例 4 3

フルオロアルキレンオキシドポリマーの溶解性

構造：

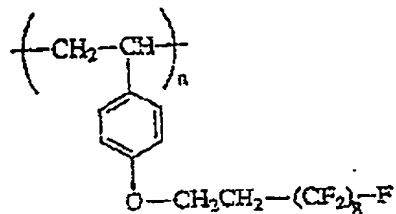


を有する、ヘキサフルオロプロピレンオキシド（Krytox）の低分子量ポリマーまたはオリゴマーは、5000psiで且つ60℃の二酸化炭素に溶けた。

例 4 4

フルオロスチレンポリマーの溶解性

構造：

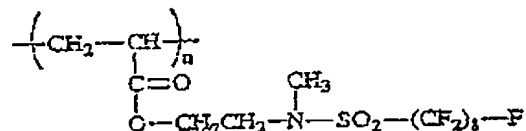


を有する、フルオロアルキル置換スチレンモノマーの高分子量ポリマーは、5000 p s i で且つ60℃の二酸化炭素に溶けた。

例45

フルオロアクリレートポリマー MeFOSEAの溶解性

構造：

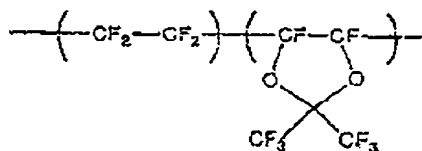


を有する、高分子量ポリマーは、5000 p s i で且つ60℃の二酸化炭素に溶けた。

例46

フルオロオレフィン-テフロンコポリマーの溶解性

下記の構造：



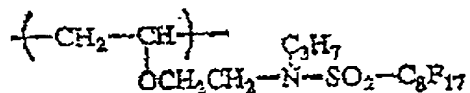
を有する、TFEとペルフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール(Teflon AF 1600)の高分子量ランダムコポリマーを80℃に加熱し、

二酸化炭素で6000 psiに加圧した。この条件で、2つの液相（多ポリマー相および多二酸化炭素相）が生じた。二酸化炭素を排出すると、多二酸化炭素相は濁り、ポリマーの一部が二酸化炭素に溶けたことを示した。

例47

フッ素化ビニルエーテルポリマーの溶解性

構造：



を有する高分子量ポリマーは、3490 psiで且つ60℃の二酸化炭素に溶けた。このポリマーはfreon-113にも溶けたが、一般的な有機溶剤、たとえば、THF、ジクロロメタン、およびクロロホルムには溶けない。

前述の例は本発明の具体例にすぎず、本発明を制限するものと考えてはならない。本発明は、以下の請求の範囲、およびその中に含まれるべき請求の範囲の等価物によって規定される。

【図1】

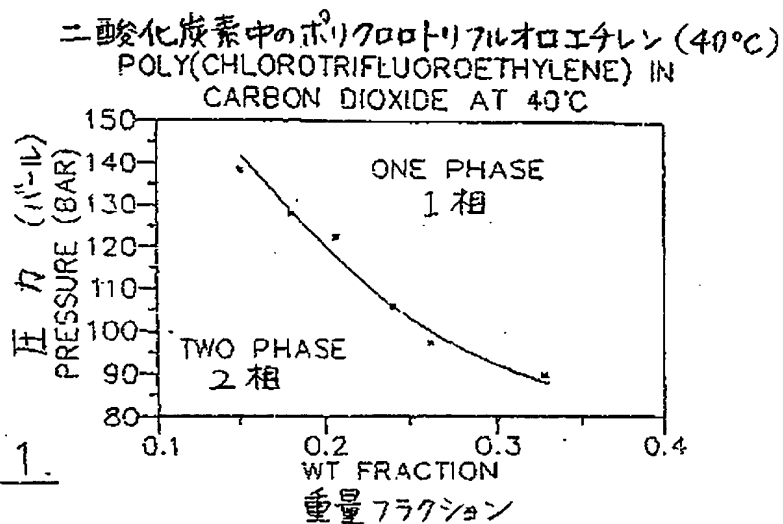
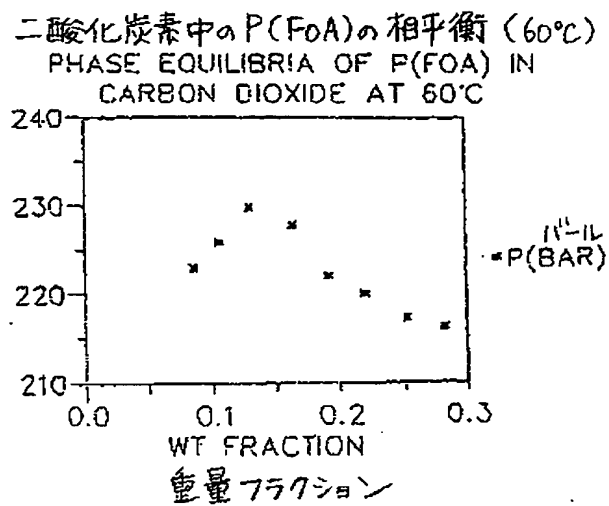


FIG. 1.

【図2】

FIG. 2.



(44)

特表2001-511210

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08F16/24 C08F14/18 C08F20/22 C08F12/20 C08F2/06		International Application No. PCT/US 98/02486
According to International Patent Classification (IPC) or to analogous classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols): IPC 6 C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the areas searched		
Electronic data base consulted during the international search phase of this application (where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 93 20116 A (UNIV NORTH CAROLINA : DESIMONE JOSEPH M (US)) 14 October 1993 cited in the application see the whole document	1-53
X	DATABASE WPI Section Ch. Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A15, AN 71-210005 XP002067577 & JP 45 011 031 B (SUMITOMO CHEM CO LTD) see abstract	1, 2, 48, 50
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex		
Special categories of cited documents: "A" documents defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" documents which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (e.g. specification) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date of priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 10 June 1998		Date of mailing of the international search report 19/06/1998
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 81, 6000 Luxembourg Tel. (+352) 247911 Fax (+352) 247911		Authorized officer Fischer, B

Form PCT/ISA/210 (second sheet) July 1994

(45)

特表2001-511210

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 93/02486

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of the relevant passages	Reference to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch. Derwent Publications Ltd., London, GB: Class A15, AN 71-28606S XP002067578 & JP 46 015 511 B (ASAHI GLASS CO LTD) see abstract	1, 2, 48-50
X	WO 96 28477 A (UNIV NORTH CAROLINA) 19 September 1996 see the whole document	1-18, 42, 44-53

From PCT/US 93/02486, published in the English language

(45)

特表2001-511210

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 98/02486

Present document cited in search report	Publication date	Patent family number(s)	Publication date
WO 9320116 A	14-10-1993	AU 3776393 A	08-11-1993
		EP 0638095 A	15-02-1995
		JP 7505429 T	15-06-1995
		US 5496901 A	05-03-1996
		US 5739223 A	14-04-1998
		US 5688879 A	18-11-1997
WO 9626477 A	19-09-1996	US 5618894 A	06-04-1997
		US 5674957 A	07-10-1997
		EP 0813548 A	29-12-1997

Form PCT 15A/210 (Publication No. 1/1997)

(47)

特表2001-511210

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

C08F 20/38

識別記号

F i

C08F 20/38

キーワード(参考)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.